

## Сорбционные свойства дисперсных сополимерных гидрогелей

Ю.М. Самченко<sup>а</sup>, В.В. Цирина<sup>б</sup>, М.А. Альтишулер<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Институт биологической химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины,  
Украина, 03132 Киев, бульв. Вернадского, 42

<sup>б</sup>Институт физической химии НАН Украины,

Украина, 03139 Киев, просп. Науки, 31; тел. 525-58-64

<sup>в</sup>Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА",  
Украина, 03680 Киев, просп. Палладина, 46; тел. 257-44-76

Исследованы сорбционная способность, удельная поверхность и структура порового пространства сополимерных гидрогелей акрилового ряда. Установлено влияние состава дисперсных гидрогелей на их физико-химические свойства.

Спецификой пространственно сшитых полимерных гидрогелей является их гидрофильность, проявляющаяся в предпочтительной сорбции воды и других полярных растворителей из паровой (сорбция) и конденсированной (набухание) фаз. В настоящее время установлены широкие перспективы использования гидрогелей в медицине [1], фармации [2, 3], экологии [4], агротехнике [5], биотехнологии [6], катализе, в частности низкотемпературном ферментативном [7].

В данной работе исследованы удельная поверхность и пористость сшитых сополимерных гидрогелей на основе акриламида (АА) и акриловой кислоты (АК), продемонстрирована микрогетерогенная структура гидрогелей.

Синтез сополимерных гидрогелей в виде мелкодисперсных порошков осуществляли следующим образом. Водные растворы соответствующих мономеров, сшивающего агента и компонентов иницирующей смеси (все реагенты производства фирмы SIGMA) диспергировали в среде несмешивающегося органического растворителя при постоянном перемешивании. Для иницирования гелеобразования использовали окислительно-восстановительную систему персульфат калия – метабисульфит натрия, продолжительность гелеобразования составляла около 30 мин. После этого гранулы гидрогеля (их форма близка к сферической) отделяли, промывали от непрореагировавших остатков исходных веществ и высушивали. Соотношение мономеров в гидрогелях варьировали в диапазоне от гомополиакриламидного геля до гидрогеля со 100 %-м содержанием звеньев АК. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метилен-бис-акриламид (МБА), причем его концентрацию варьировали в диапазоне от 0,0865 до 0,346 %. Суммарное содержание мономеров в гидрогелях составило 15 %, исследовали фракцию с размером частиц 0,5 мм.

Удельную поверхность гидрогелей  $S$  определяли весовым методом по результатам измерения равновес-

ной сорбции паров воды в вакуумной системе. Сорбцию паров воды гидрогелями изучали в стандартной адсорбционной установке с весами Мак Бена, системой термостатирования, вакуумирования, напуска паров и измерения давления. Подробнее методика измерения сорбционных параметров гидрогелей описана нами ранее [10].

По значениям давления паров сорбата и соответствующего им привеса образца сорбента строили изотерму адсорбции паров в координатах  $A - P/P_s$ , где  $A$  – сорбция, ммоль  $H_2O/g$  сухого сорбента;  $P$  – упругость паров;  $P_s$  – упругость насыщенных паров данного сорбата. опыты проводили при  $T = 293$  К.

Величину эффективного радиуса пор рассчитывали из десорбционной ветви гистерезиса по уравнению Кельвина:

$$r = (2\sigma v_m) / (RT \ln P/P_s), \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, пары которой адсорбируются;  $v_m$  – мольный объем жидкости;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для получения кривой распределения объемов пор по их размерам вначале строили так называемую структурную кривую. По уравнению Кельвина высчитывали радиусы пор, соответствующих данным значениям  $P/P_s$  для каждой точки десорбционной ветви изотермы и наносили на график объем адсорбированного вещества в конденсированном состоянии  $v = a_m$  как функцию радиуса пор  $r$ . По структурной кривой рассчитывали значения производной, выражая их через отношения конечных приращений  $\Delta v/\Delta r$ . По ним строили дифференциальную кривую распределения объема пор по их эффективным радиусам, т.е. зависимость  $\Delta v/\Delta r$  от  $r$ . Для  $r$  при этом брали средние значения соответствующих отрезков.

Согласно теории БЭТ [9], уравнение адсорбции в линейной форме имеет вид

$$(P/P_s)/(1 - P/P_s) a = 1/a_m C + (C - 1)/a_m C (P/P_s), \quad (2)$$

где  $a$  – величина адсорбции;  $a_m$  – величина адсорбции мономолекулярного слоя.

Откладывая полученные данные о сорбции на осях графика с координатами  $(P/P_s)/(1 - P/P_s)a$  и  $P/P_s$  для начальных участков изотерм, получали прямолинейную зависимость с углом наклона  $\alpha$ , причем  $a_m = (\operatorname{tg} \alpha)^{-1}$ . Тогда удельную поверхность определяют по формуле

$$S = a_m M (N_A \omega_m) 10^{-20}, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса сорбата;  $N_A$  – число Авогадро;  $\omega_m$  – размер площадки, занимаемой молекулой сорбата, Å.

Средний радиус пор рассчитывали по формуле

$$R_0 = 2a_m/S, \quad (4)$$

где  $R_0$  – средний радиус пор;  $a_m$  – величина адсорбции мономолекулярного слоя.

Полученные изотермы адсорбции и десорбции для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением звеньев АА и АК представлены на рис. 1. Изотермы для остальных исследованных гидрогелей имели подобный профиль. Изотермы адсорбции и десорбции образовывали петли гистерезиса, причем, в отличие от характерных кривых, полученных в опытах с минеральными сорбентами, в рассмотренных нами опытах с полимерными гидрогелями кривые десорбции отсекали на оси ординат остаточную величину адсорбции, соответствующую количеству воды, которая более прочно удерживается поверхностными силами, т.е. связанной воды.

С учетом значений сорбции и десорбции паров воды нами рассчитаны кривые распределения объемов пор по их радиусам. Для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением звеньев АА и АК соответствующая кривая распределения приведена на рис. 2. Полученные данные свидетельствуют о гетерогенности структуры гидрогелей и о наличии в них широкого

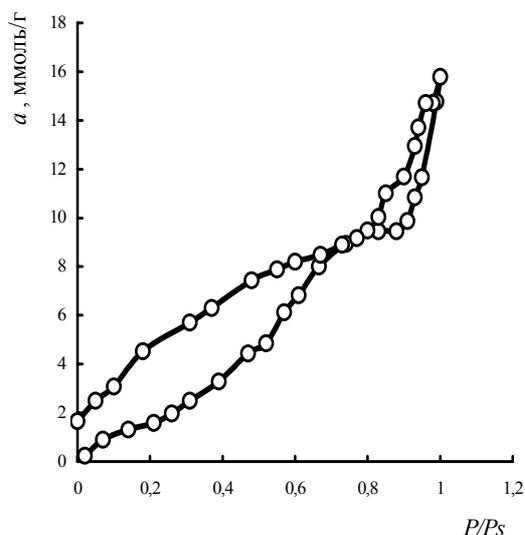


Рис. 1. Изотермы сорбции–десорбции для сополимерных гидрогелей с эквимольным соотношением звеньев АА–АК ( $C_{\text{МБА}} = 0,173\%$ )

### Структурные характеристики сополимерных гидрогелей

$C_{\text{АА}}, \%$	$C_{\text{АК}}, \%$	$C_{\text{МБА}}, \%$	$S, \text{ м}^2/\text{ г}$	$V, \text{ см}^3/\text{ г}$	$R_0, \text{ нм}$
15	0	0,173	175	0,28	3,2
11,25	3,75	0,173	136	0,41	3,45
7,5	7,5	0,173	129	0,28	4,35
3,75	11,25	0,173	91	0,26	5,71
0	15	0,173	60	0,52	17,35
15	0	0,346	100	0,46	5
15	0	0,0865	249	0,33	2,65

спектра пор радиусом от 1 до 10 нм. Отмечена хорошая корреляция результатов с имеющимися в литературе данными о величине пор в гомополиакриламидном геле, найденными на основании измерения его проницаемости по отношению к тестовым молекулам различной величины [8].

По мере роста содержания карбоксильных групп в гидрогелях присущий им средний радиус пор, рассчитанный по формуле (4), увеличивался, достигая в случае гомополимерного гидрогеля на основе АК 17,35 нм, что более чем в 5 раз превосходит соответствующий параметр для гомополиакриламидного геля (таблица, рис. 3, 2). Увеличение радиуса пор в гидрогелях с ростом количества карбоксильных групп может быть объяснено их частичной ионизацией и, как следствие, взаимным отталкиванием, приводящим к дополнительному раздвижению макромолекулярных цепей.

Вместе с тем с увеличением содержания звеньев АК в сополимерных гидрогелях их удельная поверхность уменьшалась (рис. 3, 1), что может быть объяснено незначительным вкладом макропор в суммарную сорбцию и удельную поверхность.

Несколько неожиданным оказалось, что средний радиус пор в гидрогелях увеличивался по мере роста концентрации сшивающего агента (рис. 4).

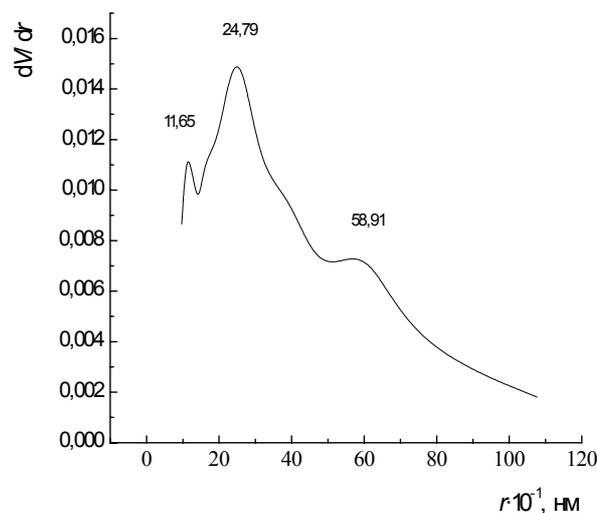


Рис. 2. Кривая распределения объема пор по размерам для сополимерного гидрогеля с эквимольным соотношением АА–АК ( $C_{\text{МБА}} = 0,173\%$ )

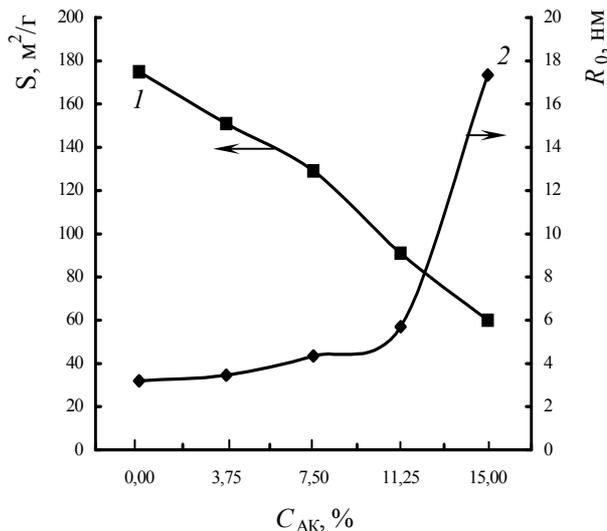


Рис. 3. Влияние содержания звеньев АК в сополимерных гидрогелях на удельную поверхность (1) и средний радиус пор (2)

Вероятным объяснением указанного эффекта является то, что с ростом частоты сшивания макромолекулярные цепи образуют крайне жесткие структуры, несклонные к тесному взаимному сближению с образованием узких пор.

Таким образом, проведенные исследования позволили охарактеризовать поровое пространство в сополимерных гидрогелях и установить взаимосвязь между их сорбционными параметрами и химическим составом. Продемонстрировано, что поры в гидрогелях являются наноразмерными структурными элементами, а их радиус вследствие присущей гидрогелям микрогетерогенности варьирует в диапазоне от 1 до 20 нм.

1. Галаев И.Ю., *Успехи химии*, 1995, **64** (5), С. 505–524.

2. Inoue T., Chen G., Nakamae K., *J. Control. Release*, 1997, **49** (2–3), 167–176.

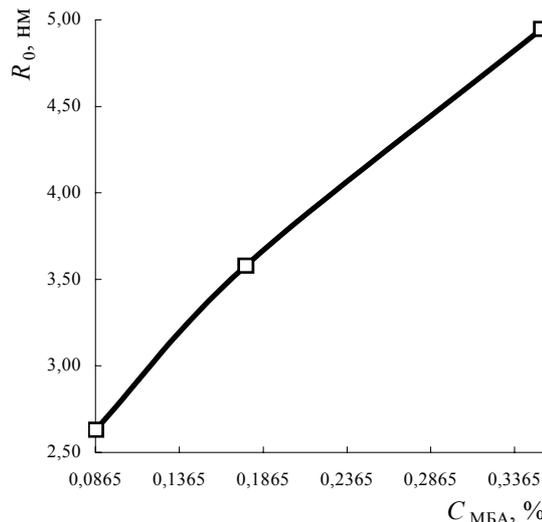


Рис. 4. Влияние частоты сшивки в гомополиакриламидном геле на величину среднего радиуса пор

3. Lowe T., Tenhu H., Tylli H., *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, **73** (6), 1031–1039.

4. Rifi E.H., Leroy J.F., Brunette J.P., *Solv. Extr. and Ion Exch.*, 1994, **12** (5), 1103–1119.

5. Walter D., Sin G., Blanch H., *Polymer Gels and Networks*, 1995, **3** (1), 29–45.

6. Филиппова И.Ю., Бочева А.В., Байбак О.В., *Изв. Академии наук. Сер. химия*, 2001, (10), 1811–1816.

7. Колесников И.М., *Каталіз і производство каталізаторов*, Москва, 2004.

8. Маурер Г., *Диск-электрофорез. Теория и практика электрофореза в полиакриламидном геле*, Москва, Мир, 1971.

9. Gregg S., Sing K. *Adsorption, Surface area and Porosity*, New York, Acad. press, 1982.

10. Самченко Ю.М., Альтшулер М.А., Цирина В.В., *Доп. НАН України*, 2003, (12), 136–140.

Поступила в редакцію 17.03.2006 г.

## Сорбційні властивості дисперсних кополімерних гідрогелів

Ю.М. Самченко<sup>а</sup>, В.В. Цирина<sup>б</sup>, М.А. Альтшулер<sup>в</sup>

<sup>а</sup>Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Україна, 03132 Київ, бульв. Вернадського, 42;

<sup>б</sup>Інститут фізичної хімії НАН України, Україна, 03139 Київ, просп. Науки, 31; тел. 525-58-64;

<sup>в</sup>Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА", Україна, 03680 Київ, просп. Палладіна, 46; тел. 257-44-76

Досліджено сорбційну здатність, питому поверхню та структуру порового простору кополімерних гідрогелів акрилового ряду. Встановлено вплив складу дисперсних гідрогелів на їх фізико-хімічні властивості.

## Sorbtion properties of disperse copolymer hydrogels

*Yu. Samchenko<sup>a</sup>, V. Cyrina<sup>b</sup>, M. Altshuler<sup>c</sup>*

<sup>a</sup>*F.D. Ovcharenko Institute of bio-colloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Ukraine, 03132 Kiev, b. Vernadskyi, 42;*

<sup>b</sup>*Institutes of physical chemistry, NAS Ukraine, Ukraine, 03139 Kiev, Sciences av. 31; tel. 525-58-64;*

<sup>c</sup>*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining industry "MASMA", 46, Akad. Palladin prosp., Kyiv, 03680, Ukraine, Fax: (044) 424-32-75*

Sorbtion ability, surface area and porous structure of copolymer acrylic hydrogels were investigated. The influence of composition of disperse hydrogels on their physico-chemical characteristics were established.

### Пропонується до впровадження

**Нова технологія одержання низькомолекулярних симетричних етерів** (диметиловий, діетиловий, діізопропіловий, діізобутиловий), що можуть використовуватися у складі синтетичних моторних палив, а також як розчинники та екстрагенти, шляхом дегідратації відповідних спиртів на полімерних протонопровідних мембранних каталізаторах за температури 120–140 °С та тиску 1,6 МПа. Селективність процесу становить 80–88 %, продуктивність каталізатора – 40–80 мг<sub>етеру</sub>/(мг·екв.<sub>кат.</sub> год.). Розроблена технологія захищена Патентом України.

Тел. 559-04-95